

特別寄稿 1

グラフェン金属クラスターの水素貯蔵

北海道大学 大学院 工学研究院
准教授

いそべ しいげひと
磯部 繁人



北海道大学 大学院 工学院 院生
(現：株式会社 IHI)

おもり けんご
尾森 健吾



1. 諸言

現在のエネルギーシステムは石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料と電力の2種類を柱とした複合システムであり、どちらか一方のみでは現代社会の様々なエネルギー形態には対応することができない。エネルギー源として用いられている石油や天然ガスなどは、化学エネルギーとして貯蔵されたものであり、これらを必要に応じて熱、電気、機械エネルギーに変換して利用している。しかし、近年の急激なエネルギー消費量の増加は、これに伴う多くの地球環境問題と、化石燃料の枯渇化などの重大な問題を抱えており、天然資源の消費の抑制と環境負荷軽減のため、循環を基調とする社会経済システムの実現が世界的に必要とされている。このような背景から、化石燃料の代替として太陽、地熱、風力、海洋などの自然エネルギーを主力とした再生可能なエネルギーシステムの開発が必要である。このシステムでは、エネルギーは、自然から熱や光などの形で供給され、電気エネルギーに変換された後利用される。エネルギーの有効利用の観点から、熱や貯蔵しにくい電気エネルギーの余剰分を、貯蔵・輸送が可能で利用に便利なガソリンや都市ガスに相当する二次エネルギーとして、燃料に変換し利用するプロセスの開発が望まれている。その有力な候補として水素エネルギーが期待されている。水素は、水を電気分解や熱分解することによって製造され、この水素を高圧気体水素、液体水素あるいは金属水素化物として貯蔵・輸送し、必要に応じて、水素を燃焼して熱エネルギーに、内燃機関を用いることで機械エネルギーに、燃料電池を用いることで電気エネルギーに、いずれも高い効率で変換して利用することができ、最終的に水素は元の水に戻る。このように、水素はエネルギー変換媒体として極めて優れている。水素エネルギーシステムの開発における課題は、有効適切なエネルギー変換・貯蔵技術を確認することにある。しかし、水素を安全かつコンパクトに貯蔵しうる水素貯蔵材料の実用化には大きな課題がある。現存の材料では、その課題を克服することは困難であるため、新たなアイデアに基づいた材料設計によるブレークスルーが必要である。

そこで本研究では、金属クラスターの水素貯蔵材料への応用を試みた。バルクでは発現し得ない金属クラス

ター特有の機能は触媒化学などで注目され、今後益々重要視されると予想される。¹⁾しかし、金属クラスターの実験的研究は、計算によるアプローチに比べて数が少ない。これは、金属クラスターを単独で安定に存在させることが困難であるからだ。そこで、金属クラスターを何とか安定化できないかと第一原理計算で試算したところ、鉄クラスターがグラフェン上で安定に存在できることを見出した。本研究では、金属クラスターがグラフェン上で比較的安定であることを利用して、これまでは困難であった多角的な実験研究を系統的に実施し、「クラスター on グラフェンの物理と化学」に展開した。特に、クラスターの持つ水素貯蔵材料としてのポテンシャルを見極め、次世代の「アトミックレベル水素貯蔵材料設計」を切り拓くことを目的とした。

2. グラフェン上金属ナノ粒子の形態

TEM (透過電子顕微鏡) グリッド上グラフェンに対して金属を蒸着し、ナノ粒子のサイズと分布を確認するため、一部 TEM 観察を行った。その明視野像を図 1 に示す。観察した金属種はバルクの状態では水素化物を形成しない金属群から、Fe、Au、水素化物を形成する金属群から Pd、Ti を選出した。それぞれ左側に低倍の像を、右側に高倍の像を示しており、淡いコントラストの部分がグラフェン、濃いコントラストの部分が金属ナノ粒子を表している。低倍の像より、金属ナノ粒子は比較的一様に分布していることが確認できる。しかし高倍の像から、金属ナノ粒子はグラフェンのエッジ部分や吸着物の付近に存在していることが観察された。単層のグラフェンの清浄表面は活性が低く安定であるため、エッジや吸着物付近で金属ナノ粒子がトラップされていることが予想され、このようなナノ粒子が多く確認された。一方で Ti ナノ粒子の高倍の像より、グラフェンの清浄表面に存在するナノ粒子も確認された。それぞれの金属ナノ粒子の平均粒径を測定した結果を表 1 に粒度分布を図 2 に示す。それぞれの平均粒径、粒度分布から本実験のナノ粒子作製方法では、2 nm 程度のナノ粒子を作製することができたことが明らかとなった。DFT (密度汎関数理論) シミュレーション計算では 1 nm 程度までの Fe ナノ粒子が水素化物を形成することがわかってい

る。そのモデルを図 3 に示す。本実験の試料も同程度のサイズのナノ粒子は確認されており、バルクとは異なる水素化特性を示すに十分に小さいナノ粒子を作製することができたと判断した。

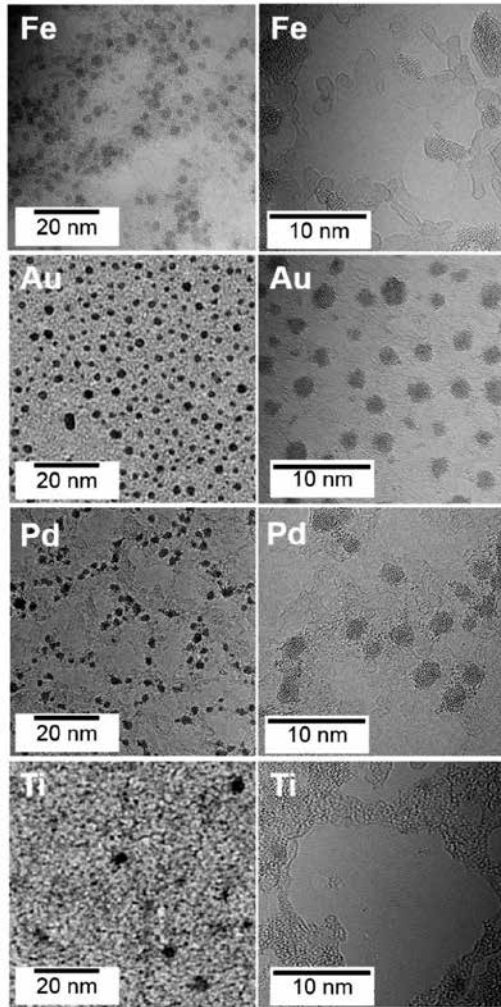


図 1 金属ナノ粒子の TEM 画像

表 1 グラフェン上金属ナノ粒子の平均粒径

	Fe	Au	Al	Ti	Pd
平均粒径	2.6 nm	1.9 nm	2.7 nm	1.4 nm	2.0 nm

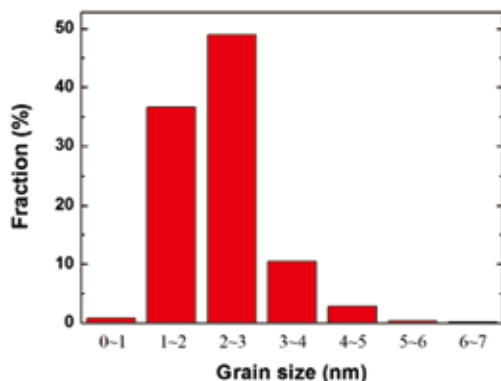


図 2 グラフェン上金属ナノ粒子の粒度分布

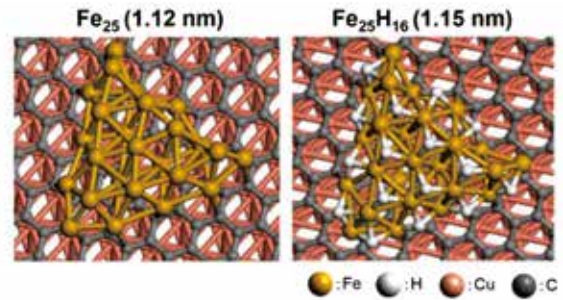


図 3 Fe の水素化物モデル (DFT シミュレーション)

次に Al ナノ粒子の TEM 観察の結果を示す。得られた明視野像を図 4 に、同様に左側に低倍の像を、右側に高倍の像を示す。Al ナノ粒子は他の観察した金属ナノ粒子とは異なり、ナノ粒子が確認しにくいことがある。上側の像は比較の見えにくい像、下側は見えやすい像である。どちらの場合でも元素分析を行うと Al のピークは得られる。

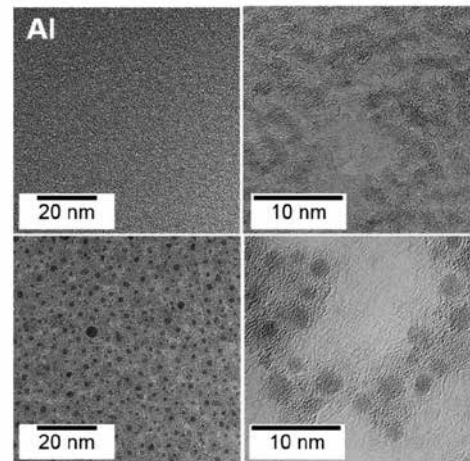


図 4 Al ナノ粒子の TEM 画像

3. グラフェン上金属ナノ粒子の水素放出

3.1 グラフェン基板の水素放出

基板であるグラフェン単独の水素吸貯蔵特性を調査した。100℃、-196℃で水素化したグラフェンの水素放出プロファイルをそれぞれ図 5、図 6 に示す。縦軸が水素放出強度、横軸が温度を示している。

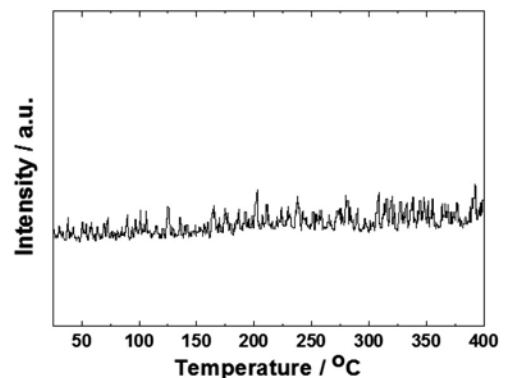


図 5 100℃水素化のグラフェンの水素放出プロファイル

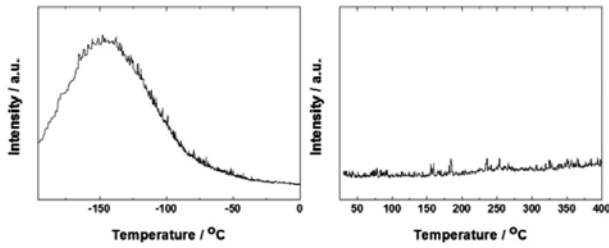


図 6 -196°C水素化のグラフェンの水素放出プロファイル

図 6 の -196°C水素化のプロファイルにおける、低温域におけるブロードなピークは温度上昇による水素放出であり、他のガス種の放出も同様に確認され、また、空のサンプルセルで同様に測定した際も確認されたことから、これらの水素放出プロファイルが本実験のバックグラウンドであると判断した。

3.2 水素化温度条件 100°Cにおける金属ナノ粒子の水素放出

水素化温度条件が 100°Cの際のバルク状態で水素化物を形成しない単体金属ナノ粒子の水素放出の結果を図 7 に、バルク状態で水素化物を形成する単体金属ナノ粒子の水素放出の結果を図 8 に示す。

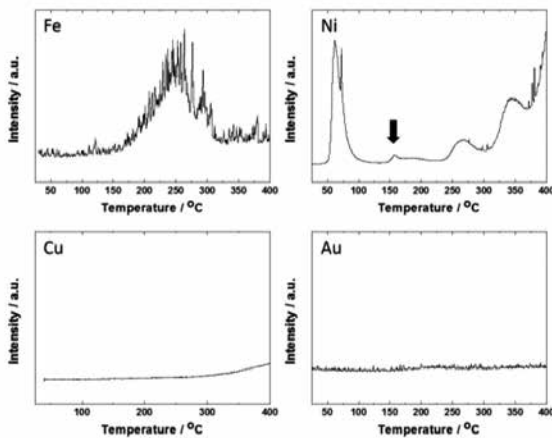


図 7 バルク状態で水素化物を形成しない単体金属ナノ粒子の水素放出プロファイル

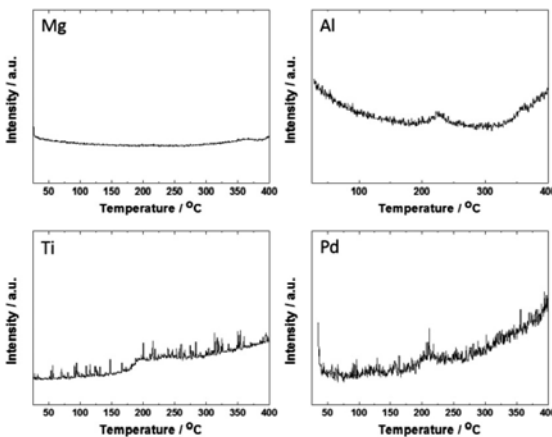


図 8 バルク状態で水素化物を形成する単体金属ナノ粒子の水素放出プロファイル

水素を放出した金属種は Fe、Ni、Al、Ti、Pd であり、放出温度帯は 150°C から 300°C であった。Ni は複数の放出ピークが確認できるが、矢印にて示したピークを Ni ナノ粒子の水素放出として考えた。その他のピークは、窒素、酸素、二酸化炭素、炭化水素などの水素以外のガス種も同様に観察されたことから水素貯蔵の挙動による水素放出ではないと判断した。バルクの状態の水素化物を形成しない金属からも水素の放出が確認されたことや、水素化物を形成する金属でも水素放出温度が変化していることが示され、バルクの状態の水素化物を形成するかどうかにかかわらず、ナノ粒子特有の水素化特性を持つことが示された。

3.3 水素化温度条件 -196°Cにおける金属ナノ粒子の水素放出

水素化温度条件が -196°Cの際のバルク状態で水素化物を形成しない単体金属ナノ粒子の水素放出の結果を図 9 に、形成する単体金属ナノ粒子の水素放出の結果を図 10 に示す。3.1 で述べたように、低温域のブロードなピークはバックグラウンドであると考えられる。

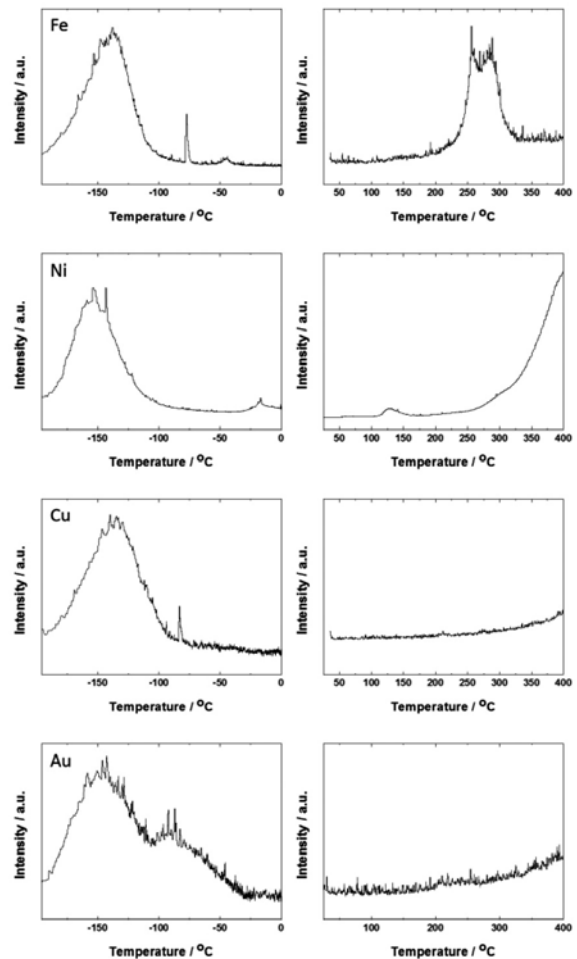


図 9 バルク状態で水素化物を形成しない単体金属ナノ粒子の水素放出プロファイル

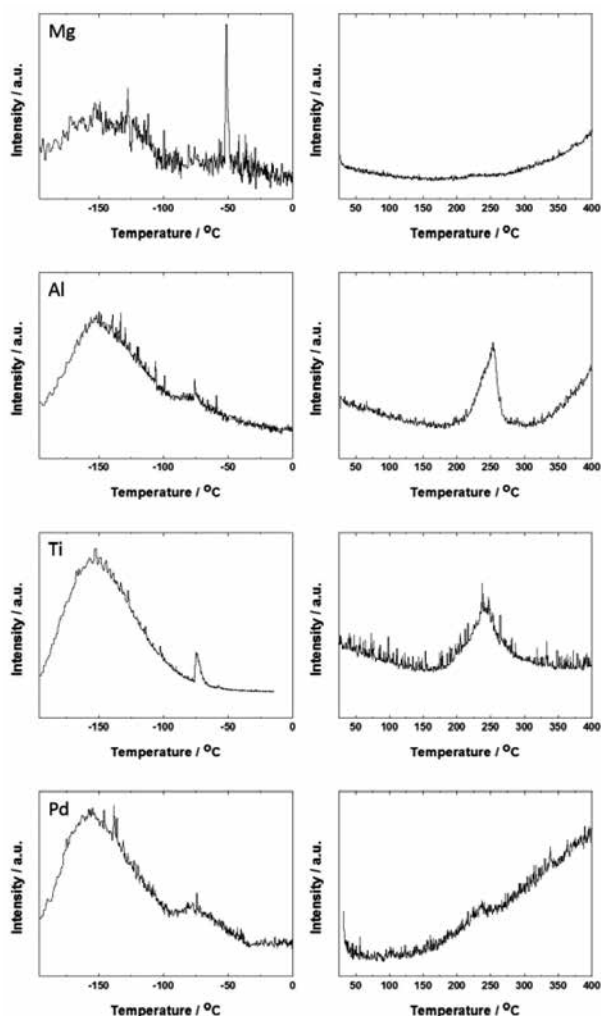


図 10 バルク状態で水素化物を形成する単体金属
ナノ粒子の水素放出プロファイル

水素放出プロファイルは大きく二つのタイプに分けることができる。一つ目は Cu、Au、Mg の金属種から観測され、 -100°C から -20°C の低温域からのみ水素放出が確認されたものである。二つ目の Fe、Ni、Al、Ti、Pd の金属種から観測され、低温域に加え 150°C から 300°C の高温域からも水素放出が確認されたものである。高温域でも放出があった金属の水素放出の積分強度を、 100°C 水素化のときのものと比べると、 -196°C 水素化の試料の方が大きいことがわかった。よって定性的に、水素放出量は 100°C 水素化試料よりも -196°C 水素化試料の方が多い。

以上の結果から、 100°C よりも -196°C の方が水素化条件として有効であることがわかった。またここでも、バルクの状態でも水素化物を形成するかどうかにかかわらず、特有の水素化特性を持つことが示された。

4. 総括

本研究では、様々な金属ナノ粒子をグラフェン上に作製し、それぞれの水素貯蔵特性と金属ナノ粒子の形状を検

証した。金属クラスターの粒径は約 $1\sim 5\text{nm}$ で、それらはバルクの結晶構造とは異なり、バルクでは水素を吸蔵しない金属種がクラスターでは水素を吸蔵し、複数の温度領域で放出することが観測された。これらの特性は、合金種でも同様の傾向が観られ、グラフェン上の金属クラスターは水素貯蔵物質として非常に大きな潜在能力があると言える。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2015 年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

(JXTG Technical Review 編集事務局)

— 参考文献 —

- 1) Ferrando, R., et al.; (2008) Chemical Reviews, Vol. 108, No. 3, pp. 845-910.